



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 025 900  
A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 80105183.0

(51) Int.Cl.<sup>3</sup>: C 01 F 7/02  
C 01 B 33/12, B 01 J 21/04  
B 01 J 21/08, B 01 J 35/08

(22) Anmeldetag: 30.08.80

(30) Priorität: 06.09.79 DE 2935914

(71) Anmelder: Kali-Chemie Aktiengesellschaft  
Postfach 220 Hans-Böckler-Allee 20  
D-3000 Hannover 1(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
01.04.81 Patentblatt 81/13

(72) Erfinder: Derleth, Helmut Dipl.-Chem., Dr.rer.nat.  
Grosse Drakenburger Strasse 58  
D-3070 Nienburg(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(72) Erfinder: Bretz, Karl-Heinz  
Berliner Ring 202  
D-3070 Nienburg(DE)

(72) Erfinder: Sauer, Günther  
Prinzenstrasse 61  
D-3070 Nienburg(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von kugelförmigen Formkörpern auf Basis von Aluminium- und/oder Siliciumoxyd bzw.  
-hydroxid sowie deren Verwendung.

(57) Die Erfindung umfaßt ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern auf Basis Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und/oder SiO<sub>2</sub>, in dessen Verlauf aus einer pulverförmigen, vorwiegend trockenen Komponente und einer pastösen, überwiegend Wasser enthaltenden Komponente ein plastisches Gemisch hergestellt wird, welches kontinuierlich extrudiert, zerteilt, verformt, getrocknet und ggf. getempert wird. Die Formkörper werden als Katalysator oder -träger verwendet.

EP 0 025 900 A1

Croydon Printing Company Ltd.

KALI-CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT  
3000 Hannover

Verfahren zur Herstellung von kugelförmigen Formkörpern auf Basis Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und/oder SiO<sub>2</sub> sowie deren Verwendung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung Aluminium- und/oder Siliciumoxyd bzw. -hydroxid enthaltender Formkörper, insbesondere kugelförmiger Formkörper, sowie deren Verwendung.

Adsorptionsmittel, Katalysatoren und -träger werden hauptsächlich in konfektionierter Form eingesetzt. Gegenüber anderen Formen zeichnet sich die Kugelgestalt durch viele Vorteile aus, wie z.B. gleichmäßige Packung, geringer Strömungswiderstand, leichte Beschickung, hohes Schüttgewicht, gute Abriebfestigkeit, guter Berstdruck etc.

Verfahren zur Herstellung kugeliger Formkörper auf Basis Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und/oder SiO<sub>2</sub> sind bereits bekannt.

So können z.B. unbeständige oder beständige Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- bzw. SiO<sub>2</sub>-Sole nach dem Sol-Gel-Verfahren in ein Formöl oder Mischungen aus Oxid, Härtemittel und Flüssigkeit in eine Erstarrungslösung vertropft und anschließend zu oxidhaltigen Kugeln aufgearbeitet werden.

Diese Verfahren weisen aber Nachteile auf, wie z.B.

- zusätzlichen Einsatz teurer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sole, Aluminiumsalze oder spezieller Chemikalien wie Gelermittel, Formöl oder Erstarrungslösung;
- zusätzlichen Verfahrensstufen wie Altern oder Waschen;
- begrenzte Korngröße.

Ausgehend von Hydroxiden bzw. Oxidhydraten des Aluminiums sind Agglomerationsverfahren bekannt, bei denen zunächst Aluminiumoxid- bzw. Hydroxid entwässert und aufgemahlen

wird. Das so erhaltene Pulver wird unter Flüssigkeitzusatz granuliert und nach Reifung getrocknet und getempert.

- Die erforderliche Aufbereitung des Granulierpulvers und
- 5      Reifung der grünen Pellets ist aber aufwendig und energieintensiv. Darüber hinaus liefert die Granulation durch abwechselndes Befeuchten und Pudern Produkte mit unerwünschtem Schalenaufbau und verminderter Festigkeit.
- 10     Agglomerationsverfahren, die ohne Entwässern und Reifung auskommen, müssen das gemahlene Pulver unter Zusatz von Säure und Aluminiumsalz granulieren. Diese Verfahrensweise erfordert teure Einsatzprodukte und die Verwendung säurefester Apparaturen.
- 15     Aus DOS 26 15 868 ist ein Verfahren zur Herstellung kugelförmiger Tonerdeteilchen bekannt, das durch folgende Schritte gekennzeichnet ist:
- 20     a) Herstellung eines Gemisches aus Tonerde, Aluminiumsalz einer starken Säure, wasserunlöslichem Tensid und Wasser  
      b) Rühren des Gemisches bis zum Erreichen eines Viskositätsminimums und anschließendem Extrudieren  
      c) Zerteilung des Extrudats in einer Drehtrommel und Kugelformung  
      d) Trocknung und Kalzinierung des kugeligen Produktes.
- 25     Abgesehen von der Verwendung teuren Aluminiumsalzes wird der Einsatz eines Tensids zwingend vorgeschrieben. Außerdem ist dieses Verfahren auf die Herstellung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -haltigen Formkörpern beschränkt, bezüglich des Kornspektrums der resultierenden kugelförmigen Formkörper begrenzt und liefert Produkte, die bezüglich Festigkeit nicht befriedigen.
- 30     Aufgabe der Erfindung ist es, ein neues Verfahren zur Herstellung kugeliger, oxidhaltiger Formkörper auf der Basis  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und/oder  $\text{SiO}_2$  zur Verfügung zu stellen, das die ge-

schilderten Nachteile des Standes der Technik vermeidet.  
Insbesondere sollen die Einsatzstoffe preiswert und leicht  
verfügbar bzw. herstellbar sein; die Verfahrensprodukte  
sollen mechanisch stabil sein und gute Porosität aufweisen.

5

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet,  
daß man

- a) von einer pulverförmigen, vorwiegend trockenen Kompo-  
nente (K1) und einer pastösen, überwiegend Wasser ent-  
haltenden Komponente (K2), ggf. unter Zusatz von wei-  
terem Wasser und/oder von weiteren Zusätzen ein Alu-  
minium- und/oder Siliciumoxid bzw. -hydroxid enthal-  
tendes, plastisches Gemisch herstellt,
  - b) das Gemisch kontinuierlich in an sich bekannter Weise  
extrudiert und in Strangschnittlegeln aufteilt,
  - c) die Strangschnittlegeln zu im wesentlichen kugeligen  
Formkörpern formt und
  - d) das resultierende kugelige Produkt trocknet und ggf. tempert.
- 20 Überraschenderweise gelingt es durch dieses Verfahren glatte  
Kugeln mit engem Kornspektrum, guter mechanischer Festigkeit  
und guter Porosität herzustellen.

Zur Herstellung von Formkörpern auf der Basis  $\text{Al}_2\text{O}_3$  werden  
25 als pulverförmige, vorwiegend trockene Komponente (K1)  
Hydroxide, Oxidhydrate, Übergangsoxide oder Oxide des  
Aluminiums eingesetzt, deren Charakteristika und Unter-  
schiede in Ullmann, 4. Auflage, Band 7, Seite 294 - 300  
näher beschrieben sind. Die Feststoffgehalte der pulver-  
30 förmigen Substanzen liegen zwischen 65 und 100 Gew.%,  
wobei der Wassergehalt eines jeden Pulvers durch die je-  
weils chemische Struktur eindeutig festgelegt ist.

Als pastöse, überwiegend Wasser enthaltene Komponente (K2)  
35 werden Aluminiumoxid/Hydroxid-Gele bzw. Sole mit einem  
Feststoffgehalt von 10 - 50, vorzugsweise 15 - 40 Gew.%  
eingesetzt. Diese Einsatzprodukte sind kommerziell leicht

verfügbar, können in einer Verfahrensvariante aber auch leicht selbst hergestellt werden.

Zur Herstellung des pastösen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gels wird Pseudoböhmit (Alphamonohydrat) einer 0,75 - 2,5, bevorzugt 1 - 2stündigen Behandlung in einem Kneter unterworfen, in Anwesenheit von sauren Peptisationsmitteln, die eine Quellung hervorrufen. Bevorzugt werden dabei bei Trocken- oder Tempertemperatur flüchtige oder zersetzbliche anorganische oder organische Säuren wie z.B. Salzsäure, Salpetersäure, Ameisensäure oder Essigsäure eingesetzt. Die Zusammensetzung der zu knetenden Mischung liegt im folgenden Bereich:

15	$\text{Al}_2\text{O}_3$	10	-	50	Gew.%
	bevorzugt	15	-	40	"
		50	-	90	"
	bevorzugt	60	-	80	"
20	Säure (berechnet als wasserfreie, 100%ige Säure)	0,1	-	20	"
	bevorzugt	0,5	-	15	"

Die Komponenten K1 und K2 werden, ggf. unter Zusatz von Wasser und/oder weiteren Komponenten in einem solchen Verhältnis gemischt, daß der Quotient  $A = \frac{K1}{K2} A : K2 A$ , worin  $K1 A$  bzw.  $K2 A$  den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt (Gew.%) der Komponente 1 bzw. 2 darstellt, Werte von 0,5 - 25, vorzugsweise 1 - 21 annimmt.

Zur Herstellung von Formkörpern auf der Basis  $\text{SiO}_2$  werden als Komponente K1 getrocknete oder getemperte  $\text{SiO}_2$ -Xerogele eingesetzt, die einen Feststoffgehalt von 75 - 100, vorzugsweise 88 - 99 Gew.% aufweisen. Als Komponente K2 werden  $\text{SiO}_2$ -Hydrogele mit einem Feststoffgehalt von 8 - 15, vorzugsweise 9 - 12 Gew.% eingesetzt.

Die Komponenten K1 und K2 werden, ggf. unter Zusatz von Wasser und/oder weiteren Komponenten in einem solchen Verhältnis gemischt, daß der Quotient  $S = K1 S : K2 S$ , worin K1 S bzw. K2 S den SiO<sub>2</sub>-Gehalt (in Gew.-%) der Komponente 1 bzw. 2 darstellt, Werte von 0,1 - 6,0, vorzugsweise 0,15 - 6,0 annimmt.

Zur Herstellung von Formkörpern auf der Basis Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> werden als Komponente K1 getrocknete oder getemperte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>-Xerogele eingesetzt, die einen Feststoffgehalt von 10 75 - 100, vorzugsweise 88 - 99 Gew.% aufweisen. Als Komponente K2 werden Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>-Hydrogеле eingesetzt, die einen Feststoffgehalt von 8 - 15, vorzugsweise 9 - 12 Gew.% aufweisen. Das Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis beider Komponenten kann dabei unabhängig von einander im Bereich von 15 1 zu 0 bis 0 zu 1, vorzugsweise 3,5 zu 1 bis 0 zu 1 liegen. Für den Fall des Verhältnisses 0 zu 1 liegt ein Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-freies SiO<sub>2</sub>-Gel vor, für den Fall 1 zu 0 ein SiO<sub>2</sub>-freies Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gel.

20 Die Komponenten K1 und K2 werden ggf. unter Zusatz von Wasser und/oder weiteren Komponenten in einem solchen Verhältnis gemischt, daß in der fertigen zu extrudierenden Mischung der Quotient AS = K1 AS : K2 AS, worin K1 AS bzw. K2 AS die Summe der Gehalte an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> in der Komponente 1 bzw. 2 darstellt, Werte von 0,05 - 6,0, vorzugsweise 0,1 - 5,0 annimmt.

30 Sowohl die Komponenten K1 auf der Basis Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> oder SiO<sub>2</sub>, als auch die entsprechenden Komponenten K2 sind als kommerzielle Produkte leicht verfügbar, bzw. können nach bekannten Verfahren leicht selbst hergestellt werden. Komponente K1 auf der Basis Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> kann sowohl einheitliche Substanzen wie z.B. Aluminosilikate, als auch 35 heterogene Gemische aus Pulvern auf der Basis Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> umfassen.

Zur Durchführung des Verfahrens werden die Komponenten K1 und K2, ggf. unter Zusatz von weiterem Wasser und/oder weiteren Zusätzen in einer Mischapparatur homogen vermischt.

b) Mischung auf Basis                    0,05 : 1 bis 1,0 : 1  
SiO<sub>2</sub> oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>  
vorzugsweise 0,1 : 1 bis 0,8 : 1

5     Im erfindungsgemäßen Verfahren wird die fertige, plastische Mischung mit einem Extruder durch eine mit einer oder mehreren Bohrungen versehene Lochplatte verpreßt. Der Querschnitt der Bohrung ist dabei bevorzugt von kreisförmiger Gestalt; ihr Durchmesser ist in weiten Grenzen varierbar  
10   und wird nur durch den gewünschten Durchmesser der gemäß diesem Verfahren hergestellten Formkörper bestimmt.

Beim Zerteilen des Extrudats nach an sich bekannten Methoden verfährt man bevorzugt derart, daß man Strangschnittleinge mit einem Länge/Durchmesser-Verhältnis von etwa  
15   1 : 1 erhält.

Die Strangschnittleinge können bereits als solche getrocknet und getempert werden; es ist jedoch ein besonderer Vor-  
20   teil des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß die erhaltenen, plastischen Strangschnittleinge besonders leicht umformbar sind zu im wesentlichen kugelförmigen Formkörpern, die aufgrund der eingangs geschilderten Vorteile ihrer Gestalt heute allgemein bevorzugt werden.

25   Zu diesem Zweck können die Strangschnittleinge nach an sich bekannten Methoden abgerundet werden, also z.B. in Dreh-  
trommeln, Drehtellern etc. nachbehandelt werden. Besonders feste kugelförmige Formkörper werden erhalten, wenn die  
30   Strangschnittleinge in an sich bekannter Weise zusätzlich zu einer Rollbewegung noch gleichzeitig der verfestigenden Einwirkung einer Zentrifugalbeschleunigung ausgesetzt werden. Dieses ist möglich, wenn die Strangschnittleinge in eine vorzugsweise rohr- oder becherförmige Abrundevor-  
35   richtung eingebracht werden, bei der jeder Punkt des Querschnittes eine kreisförmige oder annähernd kreisförmige Bewegung ausführt. Im einfachsten Fall ist dieses ein sich

um eine gedachte Achse exzentrisch bewegender, an der eigenen Drehbewegung um die senkrecht auf der Drehebene stehende Symmetriachse zumindestens teilweise gehinderter rohr- oder becherförmiger Behälter. Für den kontinuierlichen Betrieb geeignete Behälter weisen entweder geeignete Einbauten wie z.B. Führungsrollen zur Führung der abzurundenden Strangschnittleinge auf, oder sind, beim Fehlen derartiger Einbauten, in Austragsrichtung hin konisch verengt oder geöffnet.

- 5      nuierlichen Betrieb geeignete Behälter weisen entweder geeignete Einbauten wie z.B. Führungsrollen zur Führung der abzurundenden Strangschnittleinge auf, oder sind, beim Fehlen derartiger Einbauten, in Austragsrichtung hin konisch verengt oder geöffnet.

- 10     Im erfindungsgemäßen Verfahren werden die Strangschnittleinge dem Abrundungsgefäß kontinuierlich zugeführt. Ihre Verweilzeit in der Vorrichtung kann ebenso wie die Größe der Zentrifugalbeschleunigung durch geeignete Wahl der Geschwindigkeit/Exzentrizität der Bewegung, sowie durch Größe und Höhe des Behälters je nach Notwendigkeit eingerichtet werden.

- 15     Nach Durchlaufen der Abrundungsstufe werden die Formkörper einer Trocknungs- und ggf. einer Temperstufe zugeführt.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber dem Stand der Technik sind wie folgt:

- 20    a) es werden kugelförmige Formkörper homogenen Aufbaus, hoher Bruchhärté und guter Porosität hergestellt;
- 25    b) es wird kein teures, niedrigprozentiges, flüssiges  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Sol, sondern ein preiswertes, hochprozentiges, pastöses Aluminiumoxid/Hydroxid-Gel bzw. -Sol verwendet;
- 30    c) teure oder spezielle, in großen Mengen anzuwendende Chemikalien wie Geliermittel, Formöl, Erstarungslösung, Aluminiumsalz, Tenside entfallen;
- 35    d) Alterung und Waschprozeß entfallen;
- 35    e) das Kornspektrum ist eng, der mittlere Korndurchmesser in weiten Grenzen variierbar.

Die folgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren nur erläutern, aber nicht begrenzen.

Beispiele

- 5 Im weiteren Teil werden folgende Abkürzungen verwendet:  
PM = Porosierungsmittel  
A = Quotient der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte in den Komponenten K1 und K2  
S = Quotient der  $\text{SiO}_2$ -Gehalte in den Komponenten K1 und K2.  
AS = Quotient der  $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)$ -Gehalte in den Komponenten K1 und K2  
FS = Quotient Feststoff zu Wasser für den Gesamtansatz  
VO = Verhältnis  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu  $\text{SiO}_2$   
15 B = Berstdruck (Dimension:Kg; gemessen mit einem Berstdruckgerät der Firma Zwick; Mittelwert aus 25 Messungen)  
O = Oberfläche (Dimension: $\text{m}^2/\text{g}$ ; gemessen nach der Methode von Haul/Dümbgen)  
20 PV = Porenvolumen (Dimension: $\text{ml/g}$ ; berechnet aus wahrer und scheinbarer Dichte)  
D = Durchmesser (mm)  
Ty = Tylose  
HM = Holzmehl  
25
- Versuche 1 - 37  
In diesen Versuchen werden kugelförmige Formkörper auf der Basis folgender Oxide hergestellt:
- 30 Versuche 1 - 16: Basis  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- Versuche 17 - 19: Basis  $\text{SiO}_2$
- Versuche 20 - 29: Basis  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

**Versuch 30: Basis SiO<sub>2</sub> mit Oxid-Zusatz****Versuche 31 - 37: Basis als Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> mit Oxid-Zusatz.**

5

Die in Tabelle 1 bzw. 3 näher spezifizierten pulverförmigen und pastösen Komponenten K1 und K2 wurden gem. den in den Tabellen 2, 4 und 5 angegebenen Verhältnissen (in allen Versuchen je 100 g Komponente K2) und ggf. zusammen mit den ebenfalls angeführten Zusätzen in einem Pflugscharmischer im Verlaufe weniger Minuten zu einer homogenen, plastischen Masse gemischt, auf einem Technikums-Extruder durch eine Lochplatte mit einer Bohrung kreisförmigen Querschnitts kalt verpreßt und in Strangschnittlinge zerstellt, die ein Durchmesser/Länge-Verhältnis von etwa 1 aufwiesen. Diese Strangschnittlinge wurden kontinuierlich auf den Boden des Abrundegefäßes gefördert, in dem sie während einer mittleren Verweilzeit zwischen 2 und 40 Sekunden abgerundet wurden. Die kontinuierlich ausgetragenen kugelförmigen Formkörper wurden anschließend 10 Stunden bei 120°C getrocknet und 3 Stunden bei 600°C getempert und zeigten die in den Tabellen angeführten Eigenschaften.

---

**0025900**

- 11 -

Tabelle 1: Pulverförmige Komponenten K1 und pastöse  
Komponenten K2 auf Basis Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Komponenten K1	Type	Zusammensetzung	
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
alpha Trihydrat (Hydrargillit)	K1-10	65	35
chi Übergangsoxid	K1-11	99	1
kappa Übergangsoxid	K1-12	99,7	0,3
alpha Monohydrat (Böhmit)	K1-13	70	30
gamma Übergangsoxid	K1-14	99	1
delta Übergangsoxid	K1-15	99,8	0,2
theta Übergangsoxid	K1-16	99,9	0,1
alpha Aluminiumoxid	K1-17	100	0
beta Trihydrat (Bayerit)	K1-18	65	35
eta Übergangsoxid	K1-19	98	2
Komponenten K2 <sup>x)</sup>			
DH Sol 40	K2-10	31	69
DH Sol 20	K2-11	15,5	84,5

<sup>x)</sup> Hersteller: Fa. Giulini

**0025900**

- 12 -

Tabelle 2: Kugelförmige Formkörper auf Basis Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Versuch Nr.	Komponente Kl Type Kl-	Masse (g)	Type K2-	PM TY (g)	H <sub>2</sub> O TY (g)	A	FS	Kenngrößen der fertigen kugelförmigen Formkörper			
								B	O	PV	D
1	10	235,3	10	0	47,1	4,94	0,93	9,0	31	0,21	6,3
2	10	223,5	10	47,1	47,1	4,70	0,73	10,1	33	0,51	3,2
3	11	74,1	10	0,2	2,1	2,36	1,45	12,0	196	0,35	3,3
4	12	166,7	10	2,8	0,0	5,36	2,72	10,9	79	0,28	3,5
5	13	50,0	10	0,6	6,3	1,21	0,78	8,9	202	0,46	1,6
6	13	880,0	10	2,4	324,0	19,90	0,98	7,5	181	0,61	1,0
7	14	74,1	10	0,2	2,1	2,36	1,45	16,1	166	0,50	3,4
8	15	160,0	10	4,0	0,0	5,17	2,60	17,2	86	0,33	9,9
9	16	150,0	10	0,3	0,0	4,83	2,61	15,7	60	0,23	2,1
10	17	146,0	10	2,4	0,0	4,71	2,48	13,9	37	0,20	2,6
11	17	166,7	10	2,8	0,0	5,38	2,76	18,6	38	0,19	3,2
12	18	235,3	10	0	47,1	4,94	0,93	8,9	52	0,13	3,2
13	19	74,1	10	0,2	2,1	2,34	1,43	12,1	320	0,31	3,2
14	13	23,5	10	0	70,6	4,01	0,76	9,7	52	0,34	3,2
	10	164,7	10	0							
15	13	14,9	10	0	74,6	1,91	0,52	8,7	73	0,40	1,6
16	13	90,0	11	0	0,0	4,10	0,70	8,1	152	0,47	1,3

**0025900**

- 13 -

Tabelle 3: Pulverförmige Komponenten K1 und pastöse Komponenten K2 auf Basis SiO<sub>2</sub> oder auf Basis Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	V0	Komponente K1			Komponente K2		
				Type	Feststoff (Gew. %)	H <sub>2</sub> O (Gew. %)	Type	Feststoff (Gew. %)	H <sub>2</sub> O (Gew. %)
0	99,84	0,16	0	K1-20	97,51	2,49	K2-20	12,00	88,00
2,57	97,38	0,05	0,026	K1-21	94,00	6,00	K2-21	9,00	91,00
10,91	88,89	0,20	0,123	K1-22	98,97	1,03	K2-22	10,96	89,04
51,88	47,97	0,15	1,082	K1-23	99,00	1,00	K2-23	10,01	89,99
75,13	24,56	0,31	3,059	K1-24	88,00	12,00	K2-24	9,71	90,29

0025900

- 14 -

Tabelle 4: Kugelförmige Formkörper auf Basis SiO<sub>2</sub> oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>

Versuch Nr.	Komponente K1 Type K1-	Masse (g)	Type K2-	Kenngrößen der fertigen, kugelförmigen Formkörper			
				S	AS	FS	B 0 PV D
17	20	57,0	20	4,63	0,755	1,4	283 0,91 2,9
18	20	23,6	20	1,92	0,395	0,9	276 0,90 3,2
19	20	2,1	20	0,17	0,159	1,3	264 0,90 3,1
20	21	48,0	21	5,01	0,577	1,0	560 0,28 3,3
21	22	37,5	22	3,38	0,538	1,3	273 0,35 2,5
22	23	37,5	23	3,71	0,522	1,7	113 0,41 2,4
23	24	28,0	24	2,54	0,367	1,6	276 0,40 2,1
24	20	12,8	21	1,39	0,235	1,1	390 0,60 3,0
25	20	6,6	22	0,59	0,195	1,0	264 0,55 1,5
26	20	5,2	23	0,51	0,167	0,8	173 0,56 1,0
27	20	1,1	24	0,11	0,119	1,2	270 0,44 3,3
28x)	21	12,8	20	1,00	0,265	1,1	420 0,60 3,2
29x)	23	12,8	20	1,06	0,280	1,5	189 0,65 3,3

x) Bei Versuch 28 wurden 2,0 g, bei 29 wurde 0,1 g Porosierungsmittel (TY) zugesetzt

**0025900**

Tabelle 5: Kugelförmige Formkörper auf Basis SiO<sub>2</sub> oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> mit Oxid-Zusatz

Versuch Nr.	Komponente K 1		Oxid		PM TV (g)	HM (g)	S	AS	FS	Kenngrößen der fertigen kugelförmigen Formkörper			
	Type	Hasse	ZuO	MgO						B	O	PV	D
30	K1-	(g)	K2-	(g)						5,1	253	0,91	3,2
20	3,3	20	0,5	0,2	1,3	4,3	0,267	0,170	5,3	551	0,36	3,0	
31 x)	21	3,3	21	0,3	0,3	1,3	0	0,344	0,137	-	-	-	-
32	22	3,3	22	0,7	0	1,3	4,3	0,300	0,159	6,5	237	0,36	3,1
33	23	5,0	23	0,5	0,5	1,8	6,4	0,490	0,162	4,3	117	0,40	3,2
34	24	10,0	24	2,0	0	3,6	12,8	0,907	0,190	6,1	285	0,47	3,2
35	21	11,7	20	0	2,3	4,2	15,0	0,917	0,234	4,9	446	0,62	3,1
36	22	3,0	20	0,7	0	0,2	0	0,250	0,178	4,0	237	0,79	2,9
37	23	5,0	20	0,5	0,2	0	0	0,408	0,200	4,6	216	0,75	3,0

x) Bei Versuch 30 wurden 0,3 g H<sub>2</sub>O zugesetzt

- Als Abrundegefäß wurde ein becherförmiger, 65 cm hoher Stahltopf mit einem Innendurchmesser von 28 cm und einem am oberen Ende befindlichen 6 cm hohen Kragen benutzt. Der, an der Eigenrotation gehinderte Topf konnte in eine 5 parallel zu seiner Bodenfläche verlaufende, exzentrische, im wesentlichen kreisförmige Bewegung versetzt werden. Dazu war das Gefäß mit dem Mittelpunkt der Bodenfläche auf einem von einer Motorwelle angetriebenen Arm angebracht, wobei der Abstand der durch den Mittelpunkt der 10 Becherbodenfläche verlaufenden (gedachten) Symmetrieachse des Bechers zur durch die Motorwelle verlaufenden (gedachten) Achse variiert werden konnte und bei den Versuchen 6 - 10 cm betrug.
- 15 Über ein Regelgetriebe war die Umdrehungsgeschwindigkeit des Motors im Bereich zwischen 208 - 340 Upm stufenlos regelbar; bei den Versuchen wurde mit 310 - 330 Upm gearbeitet.
- 20 Zur Führung der abzurundenden Strangschnittlinge war der Abrundebecher an der Innenseite der Wand spiralförmig mit Führungsrillen halbkugelförmigen Querschnitts von 2,5 cm Durchmesser und einer Gesamtlänge von 15 m versehen. Vom Boden des Gefäßes bis zum Austritt waren insgesamt 18 Windungen angebracht.
- 25 Wie bereits erwähnt, wurden die Strangschnittlinge von oben direkt, d.h. in freiem Fall auf den Boden des Abrundegefäßes eingebracht. Nach Durchlaufen des Abrundegefäßes wurden sie durch eine im Kragen des Gefäßes befindliche Ausstrageöffnung in einem Auffangtrichter geführt und von dort 30 einem Sammelbehälter zugeführt.

Versuche 38 - 41:

In diesen Versuchen wurden kugelförmige Formkörper auf Basis Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hergestellt; die pastöse Komponente K2 ist

5 dazu selbst hergestellt worden.

Dazu wurden gemäß den Angaben in Tabelle 6 Aluminiumoxid des Typs K1-13 und Säure als Peptisationsmittel insgesamt 1 - 2 Stunden lang in einem Pflugscharmischer geknetet.

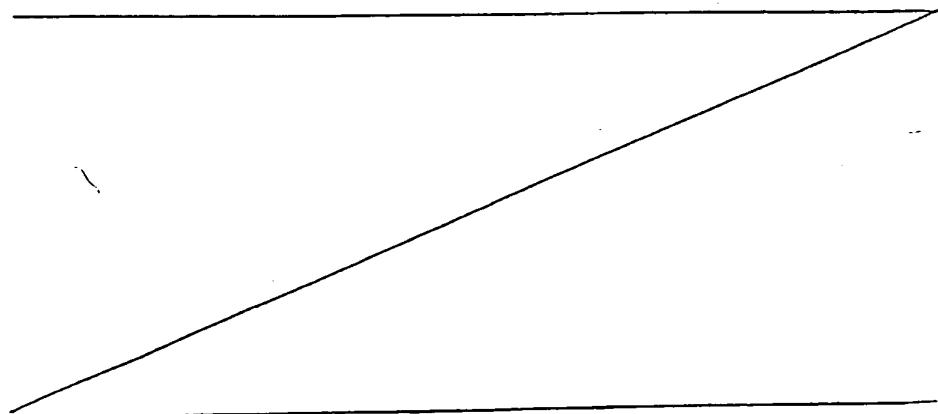
Bei einigen Versuchen wurde die Säure wie angegeben in

10 2 Stufen zugesetzt, was aber keinen Unterschied zur einstufigen Arbeitsweise ergab. Der pH-Wert des fertigen Gels lag bei pH ≥ 4; diese Gele sind über lange Zeit lagerstabil.

Zur Herstellung der Formkörper (Bedingungen s. Tabelle 7;

15 jeweils 100 g Gel) wurde im wesentlichen wie bei den Versuchen 1 - 37 gearbeitet. Lediglich das Abrundgefäß wies eine andere Gestaltung auf: es wurde ein becherförmiges, nach oben konisch verbreitertes Gefäß von 75 cm Höhe mit 6 cm hohem Kragen, unterem Durchmesser von 30 cm und oberem Durchmesser von 35 cm ohne Führungsrillen, d.h. glatten Wänden in ansonsten gleicher Anordnung eingesetzt.

20 Die Eigenschaften der resultierenden Formkörper sind aus Tabelle 7 ersichtlich.



0025900

- 18 -

Tabelle 6: Herstellung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gel (Komponente K2)

Versuch Nr.	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (kg)	Art	Säure (Gew.-%)	Konz (Gew.-%)	Menge (kg)	Knet- zeit (Std.)	Zusammensetzung des Gels (Gew. %)		
							$\text{Al}_2\text{O}_3$	Säure (100%ig)	$\text{H}_2\text{O}$
I	2,5	$\text{HNO}_3$	1,0	4,5	1,0	26,79	0,64	72,57	K2-30
II	3,0	$\text{HNO}_3$	2,1	3,0	0,5	34,00	1,13	64,87	K2-31
III	2,5	$\text{HNO}_3$	2,0	0,6	1,0	26,51	1,31	72,18	K2-32
		$\text{HNO}_3$	1,0	4,5	0,5				
			65,0	0,1	1,0				
IV	2,0	$\text{HNO}_3$	2,6	3,6	1,5	26,79	1,68	71,53	K2-33
V	2,0	$\text{HNO}_3$	2,1	2,0	0,5	26,68	1,71	71,61	K2-34
VI	2,7	$\text{HNO}_3$	2,7	2,4	0,5	18,72	3,44	77,84	K2-35
VII	2,5	$\text{HNO}_3$	5,2	0,6	1,0	26,36	1,65	71,99	K2-36
VIII	2,5	$\text{HCl}$	1,0	4,5	0,5				
		$\text{HCl}$	65,0	0,1	1,0				
IX	2,5	$\text{CH}_3\text{COOH}$	18,0	4,5	2,0	26,79	11,57	61,64	K2-37
X	2,5	$\text{HCOOH}$	1,5	4,5	2,0	26,79	0,96	72,25	K2-38
XI	2,5	$\text{HCOOH}$	2,5	4,5	1,5	26,79	1,61	71,60	K2-39
	2,5	$\text{HCOOH}$	5,0	4,5	1,5	26,79	3,21	70,00	K2-40

Tabelle 7: Kugelförmige Formkörper auf Basis Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Versuch Nr.	Komponente K 1 Type K1	Komponente K 1 Masse (g)	Type K2- (g)	PH TY (g)	H <sub>2</sub> O TY (g)	A	Kenngrößen der fertigen, kugelförmigen Formkörper				
							FS	B	O	PV	D
38	11	89,3	37	0,2	2,2	3,30	1,505	11,0	184	0,56	3,4
39	14	100,0	33	0,2	1,4	3,70	1,660	8,7	170	0,54	3,4
40	13	50,0	38	0,0	0,0	1,31	0,701	16,8	163	0,66	3,0
41	10	54,1	35	0,2	1,5	1,88	0,529	6,9	82	0,51	3,1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere kugelförmigen Formkörpern durch Extrudieren plastischer, oxidhaltiger Gemische, Zerteilen und nachfolgendem Abrunden des Extrudates, dadurch gekennzeichnet,  
5 daß man
  - a) aus einer pulverförmigen, vorwiegend trockenen Komponente (K1) und einer pastösen, überwiegend Wasser enthaltenden Komponente (K2), ggf. unter Zusatz von weiterem Wasser und/oder von weiteren Zusätzen ein  
10 Aluminium- und/oder Siliciumoxid bzw. -hydroxid enthaltendes, plastisches Gemisch herstellt,
  - b) das Gemisch kontinuierlich in an sich bekannter Weise extrudiert und in Strangschnittlinge aufteilt,  
15
  - c) die Strangschnittlinge zu im wesentlichen kugeligen Formkörpern umformt und  
20
  - d) das resultierende kugelige Produkt trocknet und ggf. tempert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung kugeliger Teilchen auf Basis  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als pulverförmige Komponente (K1) Hydroxide, Oxidhydrate, Übergangsoxide oder Oxide des Aluminiums mit einem Feststoffgehalt von 65 - 100 Gew % und als pastöse Komponente (K2) ein pastöses Aluminiumoxid/hydroxid-Gel bzw. -Sol mit einem Feststoffgehalt von 10 - 50 Gew %, vorzugsweise 15 - 40 Gew % einsetzt.  
30
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß K1 und K2 in einem solchen Verhältnis gemischt werden, daß ihre jeweiligen Gehalte an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in der fertigen Mischung das Verhältnis 0,5 : 1 bis 25 : 1, vorzugsweise 1 : 1 bis 21 : 1 bilden.  
35

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung kugeliger Teilchen auf Basis SiO<sub>2</sub> als pulverförmige Komponente (K1) getrocknete und getemperte SiO<sub>2</sub>-Xerogele mit einem Feststoffgehalt von 5 75 - 100, vorzugsweise 88 - 99 Gew % und als pastöse Komponente (K2) ein SiO<sub>2</sub>-Hydrogel mit einem Feststoffgehalt von 8 - 15, vorzugsweise 9 - 12 Gew % einsetzt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß K1 und K2 in einem solchen Verhältnis gemischt werden, daß ihre jeweiligen Gehalte an SiO<sub>2</sub> in der fertigen Mischung das Verhältnis 0,1 : 1 bis 6,00 : 1, vorzugsweise 0,15 : 1 bis 6,00 : 1 bilden.
- 15 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung kugeliger Teilchen auf Basis Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> als pulverförmige Komponente (K1) getrocknete oder getemperte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> - Xerogele mit einem Feststoffgehalt von 75 - 100, vorzugsweise 88 - 99 Gew % und als pastöse Komponente (K2) ein Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>-Hydrogel mit einem Feststoffgehalt von 8 - 15, vorzugsweise 9 - 12 Gew % einsetzt, wobei beide Komponenten für sich ein Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis aufweisen, das im Bereich von 1 : 0 bis 0 : 1, vorzugsweise 3,5 : 1 bis 25 0 : 1 liegt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß K1 und K2 in einem solchen Verhältnis gemischt werden, daß die jeweilige Summe ihrer Feststoffgehalte an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> in der fertigen Mischung das Verhältnis 30 von 0,05 : 1 bis 6,0 : 1, vorzugsweise 0,1 : 1 bis 5,0 : 1 bilden.
- 35 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß man 0 - 50, vorzugsweise 0,1 - 35 Gew % der pastösen Komponente (K2) durch in der Hitze zersetzbare bzw. flüchtige Stoffe ersetzt.

0025900

-22 -

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 8, dadurch gekennzeichnet, daß man 0 - 30, vorzugsweise 10 - 24 Gew % der pulverförmigen Komponente (K1) durch Magnesium-oxid und/oder Zinkoxid ersetzt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 9, dadurch gekennzeichnet, daß man den pH-Wert des extrudierenden Gemisches auf einen Wert von pH4 oder größer einstellt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 10, dadurch gekennzeichnet, daß in der zu extrudierenden Mischung das Verhältnis von Feststoff zu Wasser für die Herstellung von Teilchen auf Basis  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,25 : 1 bis 5,0 : 1, vorzugsweise 0,5 : 1 bis 3,0 : 1, für die Herstellung von Teilchen auf Basis  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  0,05 : 1 bis 1,0 : 1, vorzugsweise 0,1 : 1 bis 0,8 : 1 beträgt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 11, dadurch gekennzeichnet, daß man das Extrudat zu Strangschnüllingen zerteilt, die ein Länge/Durchmesser-Verhältnis von etwa 1 : 1 aufweisen.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 3 oder 6 - 12, dadurch gekennzeichnet, daß als pastöse  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Komponente ein durch Kneten von  $\alpha$ -Monohydrat mit sauren Peptisationsmitteln erhaltenes Aluminiumoxidgel verwendet wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Aluminiumoxidgel folgender Zusammensetzung knetet

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 - 50 Gew %
	bevorzugt 15 - 40 "
Wasser	50 - 90 "
	bevorzugt 60 - 80 "
Säure (ber. als 100%ig)	0,1 - 20 "
	bevorzugt 0,5 - 15 "

15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß zur Peptisation eine bei erhöhter Temperatur leicht flüchtige oder zersetzbare organische oder anorganische Säure verwendet wird.

5

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Strangschnittlinge zur Abrundung der Einwirkung der Fliehkraft in der Weise ausgesetzt werden, daß die Abrundung in einer vorzugsweise rohr- oder becherförmigen Abrundevorrichtung erfolgt, bei der jeder Punkt des Querschnittes eine kreisförmige oder annähernd kreisförmige Bewegung ausführt.

10

17. Verwendung der nach einem der Verfahren gemäß Anspruch 1 - 16 hergestellten Oxidkugeln als Katalysator oder Katalysatorträger.

15

Z1-DP/Dr.Mr.  
29.8.1980



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0025900

Nummer der Anmeldung

EP 80 10 5183.0

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
P,X	<u>DD - A - 137 800</u> (VEB LEUNA-WERKE) * Anspruch 1; Beispiele 2 bis 4 *	1,2,17	C 01 F 7/02 C 01 B 33/12 B 01 J 21/04 B 01 J 21/08 B 01 J 35/08
	---		
	<u>DE - A - 2 150 346</u> (AKZO N.V.) * Ansprüche 1, 5, 6 *	1,4, 10	B 01 J 21/08 B 01 J 35/08
	---		
	<u>EP - A1 - 0 003 217</u> (DEGUSSA) * Anspruch 1 *	1,4	
	---		
	<u>DE - B2 - 2 043 570</u> (AMERICAN CYANAMID) * Beispiel 3 *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.)
	---		B 01 J 20/00 B 01 J 21/00 B 01 J 35/00 B 01 J 37/00
	<u>GB - A - 1 422 452</u> (NORTON CO.) * Beispiele IV und V *	1	C 01 B 33/00 C 01 F 7/00 C 04 B 35/00 C 09 C 1/00
	---		
D,A	<u>DE - A1 - 2 751 269</u> (NALCO CHEMICAL CO.) * Anspruch 1 *	6	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
	---		X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument A: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
	<u>DE - A - 2 256 849</u> (KAISER ALUMINUM & CHEMICAL CORP.) * Ansprüche 1, 3 *	8	
	---		
	<u>DE - B - 1 224 282</u> (CHEMISCHE FABRIK HOESCH KG) * Anspruch 1 *	9	
A	<u>DE - A1 - 2 615 868</u> (UOP INC.)		
	---		
A	<u>DE - A1 - 2 639 285</u> (UOP INC.)	-- ./. .	
	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Berlin	18-12-1980	KESTEN	

EPA form 1503.1 06.78

0025900



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 80 10 5183.0  
- Seite 2 -

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch
A	<u>DE - B2 - 2 511 967 (UNIVERSAL OIL)</u> --	
A	<u>US - A - 2 603 609 (H. HEINEMANN)</u> -- Chemical Abstracts Band 87, Nr. 6, 8. August 1977 Columbus, Ohio, USA K. BECKER et al. "Catalyst development in the German Democratic Republic" Seite 352, Spalte 1, Abstract Nr. 44645q & Chem. Tech. Band 29, Nr. 2, 1977 Seiten 61 bis 67 ----	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.)

EPA Form 1503.2 06.78